

(A)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189495

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 3 0 B 29/06

15/20

H 0 1 L 21/208

識別記号

5 0 2

F I

C 3 0 B 29/06

15/20

H 0 1 L 21/208

5 0 2 J

P

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-361217

(22) 出願日

平成9年(1997)12月26日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 梅野 繁

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社内

(72) 発明者 浅山 英一

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社内

(72) 発明者 宝来 正隆

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社内

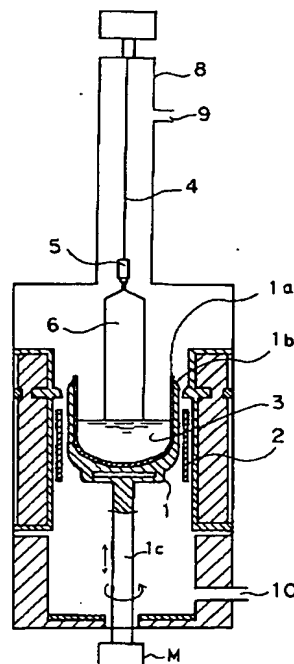
(74) 代理人 弁理士 押田 良久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 チョクラルスキー法により、デバイス特性に優れた高品質のシリコン単結晶の製造方法を提供すること。

【構成】 チョクラルスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、成長した結晶中に  $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup> となる濃度の水素が添加された不活性ガス雰囲気中で行うとともに、単結晶の成長速度  $V$  と、単結晶成長時のシリコン融点から  $1300^{\circ}\text{C}$  までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配  $G$  との比  $V/G$  を、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下に設定された条件下において育成されたシリコン単結晶及びその製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行うとともに、単結晶の成長速度 $V$ と、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 $G$ との比 $V/G$ を、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下に設定することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記条件下で行うシリコン単結晶の製造方法において、成長結晶中の水素濃度が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>の濃度となるように、不活性ガス中に水素が添加されることを特徴とする前記請求項1記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項3】 チョクラスキー法により結晶が育成されるシリコン単結晶であって、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行われるとともに、単結晶の成長速度 $V$ と、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 $G$ との比 $V/G$ は、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下の設定条件下で育成されることを特徴とするシリコン単結晶。

【請求項4】 前記設定条件下で育成されるシリコン単結晶において、結晶中の水素濃度が、 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>となる濃度の水素が添加された条件下で育成されることを特徴とする前記請求項3記載のシリコン単結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスとして使用されるシリコン単結晶の製造方法に関し、詳しくは、チョコラルスキー法（以下、CZ法という）によって育成されるシリコン単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体材料に用いられるシリコン単結晶の製造には、種々の方法があるが、一般にCZ（Czochralski）法、又は、FZ（Floating Zone）法が用いられている。

【0003】CZ法は、石英ルツボに充填したシリコン多結晶をヒーターで加熱溶解した後、この融液に種結晶を浸し、これを回転させつつ上方に引き上げることによって単結晶を成長させる方法である。

【0004】また、FZ法は、多結晶シリコンインゴットの一部を高周波で加熱溶解して熔融帯域を作り、この熔融帯域を移動させながら単結晶を成長させる方法である。

【0005】前記CZ法は、大きな直径の結晶の形成が容易であるため、CZ法で製造したシリコン単結晶から切り出したウエハが、高集積度半導体素子基板として用

いられている。

【0006】CZ法によって育成された結晶中には、結晶育成条件によって、リング状の酸化誘起積層欠陥（以下、OSF（Oxidation induced Stacking Fault）という）が発生する場合がある。その他に、数種類の微小欠陥（以下、Grown-in欠陥という）が形成される。

【0007】OSFリングの結晶内の発生部位は、単結晶の成長速度 $V$ と、育成される単結晶のシリコン融点～1300℃の引き上げ軸方向の結晶内での温度勾配 $G$ の比 $V/G$ によって決定される。

【0008】比 $V/G$ が、OSFリングが結晶中心部で消滅する臨界値（以下、単に臨界値と記す。）より大きい場合には、空孔が凝集して、0.1μm程度の八面体を基本構造とした空洞（ボイド）欠陥が形成される。

【0009】一方、比 $V/G$ が、臨界値より小さい場合は、格子間シリコンが凝集して転位クラスタが形成される。

【0010】一般に半導体素子基板として用いられているウエハは、ボイドが形成される条件で成長させた単結晶から切り出されたウエハである。このボイドは、半導体素子の電気特性の一つである酸化膜耐圧を低下させる。

【0011】結晶中、単位体積あたりのボイド数（欠陥密度）を低減させるために、結晶育成時に、ボイドが形成される温度領域（1100℃前後）で徐冷する方法が行われている。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法では、欠陥密度が $10^3$  cm<sup>-3</sup>程度までしか低減できず、また、欠陥密度は低減されても、欠陥のサイズが粗大化することが明らかにされており、次世代の半導体素子に用いるシリコン単結晶の育成においては、更なる改善が必要とされている。

【0013】ここで、比 $V/G$ が臨界値以下となる条件で育成された単結晶から切り出されたウエハは、ボイドが存在せず、従って、酸化膜耐圧特性が良好となる。しかし、前記ウエハは、転位クラスタが存在するため、pn接合リーク特性を劣化させる。

【0014】そこで、本発明は、ボイドや、転位クラスタ等のGrown-in欠陥を含まず、シリコン単結晶の高品質化、及び、高品質単結晶を得ることの可能なシリコン単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本願第1請求項に記載した発明は、チョコラルスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行うとともに、単結晶の成長速度 $V$ と、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 $G$ との比 $V/G$ を、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心

で消滅する臨界値以下に設定する構成のシリコン単結晶の製造方法である。

【0016】前述したように、比 $V/G$ を臨界値以下とする条件下で結晶を成長させると、ボイドは発生しない。また、水素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で結晶の育成を行うと、転位クラスタが発生しない。これは、不活性ガス雰囲気中に含まれる水素ガスがシリコン融液に溶け込み、融液が固化するときに、単結晶中に水素ガスが取り込まれ、あるいは、高温下において、固化した後、直接単結晶に取り込まれる。そして、単結晶中に取り込まれた水素ガスが、格子間シリコン原子の拡散を抑制するため、格子間シリコン原子の凝集が起きず、結果として転位クラスタが発生しないからである。

【0017】このように、水素ガスを含む不活性ガス雰囲気中において、 $V/G$ 値を臨界値以下となるように設定した条件下で、結晶育成を行うと、ボイドや転位クラスタ等のGrown-in欠陥が形成されない高品質単結晶の育成が可能となる。

【0018】本願第2請求項に記載した発明は、前記請求項1記載の条件下で行うシリコン単結晶の製造方法において、成長結晶中の水素が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>の濃度となるように、不活性ガス中に水素が添加される構成のシリコン単結晶の製造方法である。

【0019】減圧下において結晶育成を行うチョクラルスキー法においては、不活性ガス雰囲気中に、5%濃度以上の水素を添加すると、結晶中に巨大な異常欠陥が形成されたり、カーボンヒータが水素と反応して、メタンとなる反応が激しくなり、メタンやカーボン中の不純元素が結晶の汚染原因となる問題を生じたり、ヒータの消耗や、劣化が激しくなる等の問題を生じるおそれがある。

【0020】また、転位クラスタ抑制効果があるのは、シリコン単結晶中の水素濃度が $5 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上であり、前述した巨大な異常欠陥を生じる水素濃度は、 $1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上である。

【0021】従って、本発明においては、結晶中の水素濃度を $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>に設定し、ボイドや転位クラスタ等のGrown-in欠陥が形成されない高品質単結晶の育成を可能としている。

【0022】本願第3請求項に記載した発明は、チョクラルスキー法により結晶が育成されるシリコン単結晶であって、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行われるとともに、単結晶の成長速度 $V$ と、単結晶成長時のシリコン融点から $1300^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配 $G$ との比 $V/G$ は、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下の設定条件下で育成される構成のシリコン単結晶である。

【0023】本願第4請求項に記載した発明は、前記請求項3記載の発明において、前記設定条件下で育成され

るシリコン単結晶は、結晶中の水素濃度が、 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>となる濃度の水素が添加された条件下で育成される構成のシリコン単結晶である。

【0024】このような、水素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で、比 $V/G$ が臨界値以下になる条件で単結晶を成長させると、ボイド及び転位クラスタ等の欠陥のない高品質なシリコン単結晶を得ることが可能となる。

【0025】また、結晶中の水素濃度が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>となるように設定した条件下でシリコン単結晶を成長させることにより、高品質なシリコン単結晶を得ることが可能となる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0027】図1は、本発明の製造方法に用いられる、CZ法を用いた単結晶成長装置の概略構成図である。

【0028】図1に示すように、1は、石英ルツボを示し、このルツボ1は、有底円筒状の石英製の内層保持容器1aと、この内層保持容器1aの外側に嵌合された同じく有底円筒状の黒鉛製の外層保持容器1bとから構成されている。

【0029】このような構成からなるルツボ1は、所定の速度で回転する支持軸1cに支持され、ルツボ1の外側には、ヒータ2が同心円筒状に配設されている。このルツボ1の内部には、前記ヒータ2の加熱によって溶融された原料の熔融液3が充填されており、ルツボ1の中心に引き上げ棒或はワイヤー等からなる引き上げ軸4が配設されている。この引き上げ軸4の先にはシードチャック及び種結晶5を熔融液3の表面に接触させる。

【0030】更に、引き上げ軸4を、支持軸1cによって回転されるルツボ1と反対方向に所定の速度で回転させながら種結晶5を引き上げることによって、種結晶5の先端に熔融液3を凝固させて単結晶6を成長させていく。尚、図中9と10は、雰囲気ガスの供給口と排出口である。

【0031】単結晶の育成に際し、最初に結晶を無転位化するために、シード絞りを行う。

【0032】その後、単結晶のボディ直径を確保するため、ショルダーを形成し、ボディ直径になったところで肩変えを行い、ボディ直径を一定にして単結晶本体の育成へ移行する。ボディ直径で所定長さの単結晶を育成すると、無転位の状態で単結晶を熔融液から切り離すためのテイル絞りを行う。

【0033】単結晶の成長速度 $V$ は、単結晶の引き上げ速度である。また、熔融液3の温度を変えることにより、単結晶の直径を一定に保持したまま、成長速度 $V$ を変化させることができる。

【0034】また、温度勾配 $G$ は、一般に引き上げ方向に平行な同一軸上のシリコン融点近傍の $1400^{\circ}\text{C}$ と $1300^{\circ}\text{C}$ での結晶温度を計測し、その値の温度差と当該二点間の間隔との比である温度勾配 $G$ として算出する。

【0035】この温度勾配Gは、炉内の熱的環境を変更することにより、変化させることができる。

【0036】次に、図1に示す結晶成長装置を用いて、シリコン単結晶の育成を行った実施例を示す。

【0037】（実施例1）本例においては、結晶成長速度Vを0.4mm/min以下とすることにより、V/G値は臨界値以下となる。

【0038】前記結晶成長速度V（0.4mm/min）で、水素を添加せずに単結晶を育成し、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0039】水素無添加条件下において、育成した結晶には、 $10^4 \text{ cm}^{-3}$ 程度の転位クラスタが検出された。

【0040】また、結晶成長速度Vを0.4mm/min、アルゴン流量40リットル/分、水素流量0.4リットル/分の条件下において、結晶の育成を行い、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0041】前記水素添加条件下において育成した結晶には、転位クラスタは検出されなかった。この水素条件下において育成した結晶中の水素濃度は、 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0042】このように結晶中の水素濃度が所定値となるように、不活性ガス中に水素を添加し、V/G値が臨界値以下となる条件で結晶育成を行うと、成長した結晶は、V/G値が臨界値以下のため、ボイドの発生がなく、転位クラスタの発生も確認されない、高品質なシリコン単結晶を得ることができる。

【0043】次に、前記実施例1と同一の装置を用いて、また、実施例1と同一の温度勾配G値を有する条件下において、結晶育成を行った場合の実施例を示す。

【0044】（実施例2）本例においては、結晶成長速度Vを1.0mm/minとすることにより、V/G値は、臨界値以上となる。

【0045】前記結晶成長速度V（0.4mm/min）で、水素を添加せずに単結晶を育成し、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0046】水素無添加条件下において、育成した結晶には、 $10^6 \text{ cm}^{-3}$ 程度のボイドが検出された。

【0047】また、前記結晶成長速度Vを1.0mm/min、アルゴン流量40リットル/分、水素流量0.4リットル/分の条件下において、結晶の育成を行い、所定のサンプル加工を行った後、セコエッチングにより、結晶内の欠陥密度を測定した。

【0048】前記水素添加条件下において育成した結晶には、水素無添加条件下で育成した結晶と同様に、 $10^6 \text{ cm}^{-3}$ 程度のボイドが検出された。

【0049】本例によって、V/G値を臨界値以上とな

るように、成長速度Vを設定して結晶成長を行うと、水素無添加条件下及び水素添加条件下においても同様に、ボイドの発生が確認された。

【0050】このように、V/G値を臨界値以下に設定し、結晶中の水素濃度が $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、不活性ガス中に水素ガスを添加した条件で結晶育成を行うと、成長した結晶中に、ボイド及び転位クラスタのない高品質なシリコン単結晶を得ることができる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、チョクルスキー法により結晶育成するシリコン単結晶の製造方法において、結晶の育成は、水素を含む不活性ガス雰囲気中で行うとともに、単結晶の成長速度Vと、単結晶成長時のシリコン融点から1300℃までの温度範囲における成長方向の結晶内温度勾配Gとの比V/Gは、リング状の酸化誘起積層欠陥が結晶中心で消滅する臨界値以下に設定し、結晶中の水素濃度が、 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ となるように水素を不活性ガス雰囲気中に添加することにより育成されたシリコン単結晶及び前記条件下において製造するシリコン単結晶の製造方法である。

【0052】このように、V/G値を臨界値以下とすることにより、ボイドの発生抑制するとともに、不活性ガス雰囲気中に添加された水素が育成された結晶中に取り込まれ、格子間シリコン原子の拡散を抑制し、格子間シリコン原子の凝集が起きずに、転位クラスタの発生をなくすることができる。

【0053】従って、本発明の方法によれば、ボイド及び転位クラスタの発生のない無欠陥結晶を育成することができ、シリコン単結晶の高品質化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係り、CZ法による単結晶の育成に用いられている単結晶育成装置の概略構成図である。

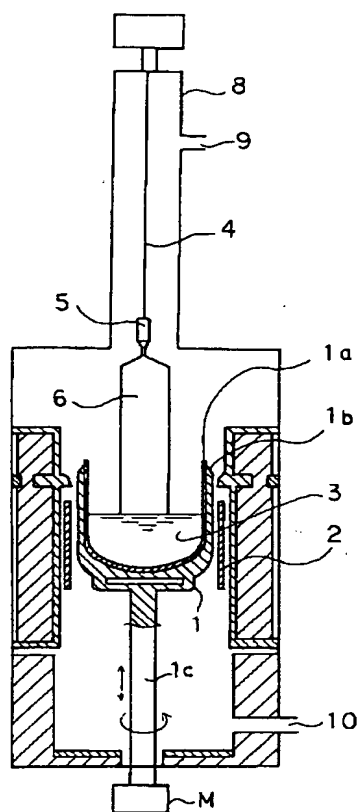
【符号の説明】

- 1    ルツボ
- 1a    内層保持容器
- 1b    外層保持容器
- 1c    支持軸
- 2    ヒーター
- 3    熔融液
- 4    引き上げ軸
- 5    種結晶
- 6    単結晶
- 9    雰囲気ガスの供給口
- 10    雰囲気ガスの排出口
- M    モータ

(5)

特開平11-189495

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**